

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

JP-A : JP8134440

JP-B : EP0740490, A4, B1

Publication date: 1996-10-30

Inventor(s): SUGIOKA AKIKO (JP); YASHIMA ISAMU (JP); HIGUCHI MAKOTO (JP); MIKAMI AKIYOSHI (JP); OKADA KATSUHIRO (JP); TERADA KOUSUKE (JP); TAKAHASHI NORIYUKI (JP)

Applicant(s):: MITSUI MINING & SMELTING CO (JP); SHARP KK (JP)

Application Number: JP19940302725 1994/11/14

IPC Classification: H05B33/14 ; C09K11/00 ; C09K11/62 ; C09K11/64 EC

Classification: C09K11/46D, C09K11/463D, C09K11/465D,  
C09K11/46B3, C09K11/463B3, C09K11/465B3, H05B33/14

Equivalents: FI962833; WO9615648; EP19950930023 (1995/08/31);  
WO1995JP01739 1995/08/31;

Title: THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

---

Abstract

---

A thin film electro-luminescence material comprising an alkaline earth metal thiogallate represented by the following compositional formula:  
 $(M_1S)_a(Ga_2S_3)_b:RE$  wherein  $M_1$  is Sr or Ba; RE is a lanthanoid element; and a and b are integers which are different from each other or comprising an alkaline earth metal thioaluminate represented by the following compositional formula:  
 $(M_2S)_c(Al_2S_3)_d:RE$  wherein  $M_2$  is Ca, Sr or Ba; RE is a lanthanoid element; and c and d are integers which may be identical with or different from each other, and a thin film electro-luminescence device comprising said thin film electro-luminescence material as a luminescence layer.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 3 4 4 4 0

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 5 月 28 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 11/00

F 9280 - 4 H

11/64

C P C

9280 - 4 H

H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数 3

F D

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 3 0 2 7 2 5

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 11 月 14 日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町 22 番 22 号

(72) 発明者 杉岡 晶子

埼玉県上尾市大字原市 1333 番地の 2 三井金属  
鉱業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 憲之

埼玉県上尾市大字原市 1333 番地の 2 三井金属  
鉱業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜エレクトロルミネッセンス素子

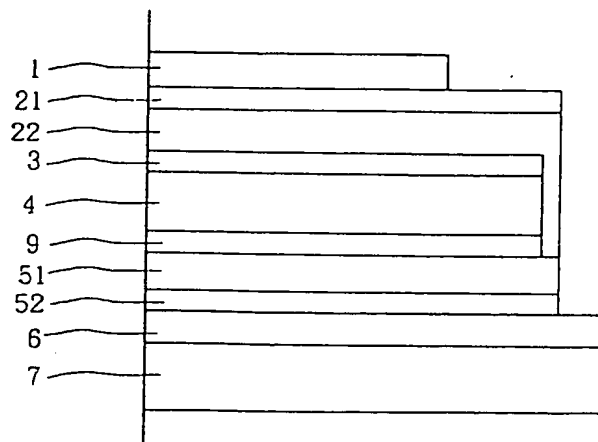
(57) 【要約】

【目的】 色座標の点で優れ、工業的に容易に製造可能なエレクトロルミネッセンス用青色発光体が得られる薄膜エレクトロルミネッセンス材料および該材料を発光層とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 組成式が次式：

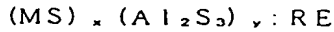
(MS)<sub>x</sub> (Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>y</sub> : RE

【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、Reはランタノイド系元素を示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が次式：



【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、REはランタノイド系元素を示し、xとyは整数であり、同一でも異なっているもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項2】 前記組成式が  $SrAl_2S_4 : Ce$ 、 $CaAl_2S_4 : Ce$ 、 $BaAl_2S_4 : Ce$ 、 $BaAl_4S_7 : Ce$ 、 $Sr_2Al_2S_6 : Ce$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Ce$ 、 $SrAl_2S_4 : Eu$ 、 $BaAl_2S_4 : Eu$ 、 $BaAl_4S_7 : Eu$ 、 $Sr_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $CaAl_2S_4 : Eu$ 、 $Ca_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6 : Eu$ 、 $Ba_5Al_2S_8 : Eu$  から選択される請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項3】 請求項1～2に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス材料を発光層に用いた薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電界の印加によって発光するエレクトロルミネッセンス素子（EL素子）に関するものであり、特にその薄膜発光層に用いられる薄膜EL材料および該材料を用いた薄膜EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 薄膜ELパネルのフルカラー化のために赤色、緑色、青色を呈するEL発光材料の研究が進められている。しかし現在のところ輝度が高く、色純度に優れた青色発光材料に良いものがない。青色発光材料として最も進んだものの一つに  $SrS : Ce$  があり、近年の開発により輝度、色純度共に著しく向上している。しかし、 $SrS$  自体に潮解性があることや、完全な合成のためには1400℃以上の加熱が必要等の特徴があり、工業的な製造工程の中での障害となっている。

【0003】 最近  $MGa_2S_4 : Ce$ （M：アルカリ土類元素）を用いた薄膜ELが開発され、高輝度でより短い波長で発光する点から注目を集めている（特開平5-65478号公報）。また  $LeThi$ らは  $Eu^{2+}$  を添加したアルカリ土類チオアルミネートが主として緑色領域で発光することを報告している（*Mater. Sci. Eng. B* 14（1992）393）。 $SrS$  に比べてこれらのチオガレート、チオアルミネートは一般に合成温度が1100℃程度でよい等の利点を持ち工業的に優れている。チオアルミネートはチオガレートのGaをAlで置換した形の化合物であり、一般的にランタノイド系元素の置換サイト（アルカリ土類金属サイト）がチオガレートより大きい傾向がある。従って、特にEu、Ceを置換した場合には発光スペクトルが短波長シフトするため、より純粋な青色発光を呈すると考えられる。

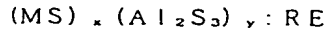
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、色座標の点で優れ、工業的に容易に製造可能なEL用青色発光体が得られる薄膜EL材料および該材料を発光層とする薄膜EL素子を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は次に示す薄膜EL材料によって達成される。

【0006】 すなわち、本発明は、組成式が次式



【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、REはランタノイド系元素をそれぞれ示し、xとyは整数であり、同一でも異なっているもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜EL材料である。

【0007】 上記したように、上式中、Mはカルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）またはバリウム（Ba）を示す。またREはランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、ユウロビウム（Eu）等のランタノイド系元素を示すが、その中でもセリウムまたはユウロビウムが好ましく用いられる。このセリウムは安価であり、経済的な点からも優れている。

【0008】 本発明ではこのように上記したアルカリ土類チオアルミネートを母材料とし、セリウム等のランタノイド系元素を付活剤（発光中心）とするものである。このような具体的な薄膜EL材料としては  $SrAl_2S_4$ 、 $CaAl_2S_4$ 、 $Ca_2Al_2S_6$ 、 $BaAl_2S_4$ 、 $BaAl_4S_7$ 、 $Ba_4Al_2S_7$ 、 $Ba_5Al_2S_8$ 、 $Sr_2Al_2S_6$ 、 $Ba_2Al_2S_6$  等が挙げられる。

【0009】 このような薄膜EL材料を得るのは例えば以下の方法で行われる。すなわち、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等を適当な条件下で硫化し、 $CaS$ 、 $SrS$ あるいは $BaS$ とした後、 $Al_2S_3$ と適当なモル比で混合し、付活剤として $CeCl_3$ または $Eu_2O_3$ を加えた混合物を、900～1000℃の温度で $H_2S$ 中において焼成して得られる。もちろんこれらの材料に代えて出発原料として $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $CeF_3$ 、 $Ce_2S_3$ 、 $EuF_3$ 等を用いることも可能であり、またアルカリ土類化合物とアルミニウム化合物を混合した後、一度に硫化しても良い。またCeを付活剤として使用する場合には、電荷補償剤としてK、Na等の適当なイオン半径を持つ1価の陽イオンまたは3価の陰イオンを共添加すると発光強度が増大する。

【0010】 本発明の薄膜EL素子は、上記した薄膜EL材料を発光層として用いるものである。このような薄膜EL素子の構成を示す一例を図1に示す。同図において、1はAl等の上部電極（背面電極）、2は上部絶縁層、3はバッファ層、4は発光層、5は下部絶縁層、6はITO等の下部電極（透明電極）、7はガラス基板で

ある。

【0011】この図1に示したのは発光層を上下絶縁層(膜)で挟む二重絶縁膜型薄膜EL素子で、ガラス基板上に下部電極(透明電極)、下部絶縁層、発光層、パフ層、上部絶縁層、上部電極(背面電極)を順次積層した構造のものである。透明電極にはITOを用い、EB蒸着法あるいは高周波スパッタ法により20nm程度の膜厚で形成される。下部絶縁層は高周波スパッタ法によりSiO<sub>2</sub>を成長後、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を積層成長して形成される。発光層の形成法としてはEB蒸着法、高周波スパッタ法等の方法が可能であるが、後述する実施例では基板温度150℃、硫化水素を8%含むArガス中でスパッタにより形成した。上部絶縁層としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層とSiO<sub>2</sub>層を高周波スパッタにより形成した後、630~700℃に設定された真空中において1時間程度の熱処理を施し、さらに例えばAl<sub>1</sub>からなる上部電極を真空蒸着法により形成する。

【0012】また、上部絶縁層2はSiO<sub>2</sub>層21、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層22からなり、下部絶縁層5はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層5 \*

\*1、SiO<sub>2</sub>層52からなる。これら各層の厚みは、例えばSiO<sub>2</sub>層21:0.005μm、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層22:0.12μm、パフ層3:0.1μm、発光層4:0.6μm、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層51:0.2μm、SiO<sub>2</sub>層52:0.05μmである。

【0013】

【実施例】以下、実施例に従って本発明の詳細を述べる。

【0014】実施例1

BaCO<sub>3</sub>を出発原料とし、H<sub>2</sub>S中で500℃で2時間、600℃で2時間、900℃で4時間加熱した。これをふるいにかけて粒度を揃えた後、H<sub>2</sub>S中1000℃で4時間加熱し、再びふるいにかけて粒度を揃えてBaSを得た。こうして得られたBaSをAl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CeCl<sub>2</sub>、KCl、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と共に表1に示す割合で混合し、さらにH<sub>2</sub>S中1000℃で5時間加熱した。

【0015】

【表1】

|  | モル比 |                                | モル%               |     |                                |
|--|-----|--------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|
|  | BaS | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | CeCl <sub>2</sub> | KCl | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce,K               | 1   | 1                              | 1                 | 1   | 0                              |
| BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu                 | 1   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |
| BaAl <sub>4</sub> S <sub>7</sub> :Ce,K               | 1   | 2                              | 1                 | 1   | 0                              |
| BaAl <sub>4</sub> S <sub>7</sub> :Eu                 | 1   | 2                              | 0                 | 0   | 1                              |
| Ba <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>5</sub> :Ce,K | 2   | 1                              | 1                 | 1   | 0                              |
| Ba <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>5</sub> :Eu   | 2   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |
| Ba <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>7</sub> :Eu   | 4   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |
| Ba <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>8</sub> :Eu   | 5   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |

【0016】得られた化合物(BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce,K、BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>:Ce,K、Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Ce,K、BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu、BaAl<sub>4</sub>S<sub>7</sub>:Eu、Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Eu、Ba<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>7</sub>:Eu、Ba<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>8</sub>:Eu)の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図2~3に示す。この図2~3から主として青色領域に発光ピークがあることが判る。またEuによる発光スペクトルの半値全幅は

Ceのそれよりも小さく、約半分になることが判る。

【0017】これらの材料のうちBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euを用いて表2に示す条件下、薄膜からなる発光層および絶縁層を形成し、さらに図1に示されるような薄膜EL素子を作成した。

【0018】

【表2】

| 製膜条件         | 発光層                          | 絶縁層 (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) |
|--------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 成長方法         | 高周波マグネトロンスパッタ法               |                                       |
| スパッタガス       | 92% Ar + 8% H <sub>2</sub> S | Ar                                    |
| ガス圧力 (Pa)    | 2                            | 0.8                                   |
| 基板温度 (℃)     | 100~150                      | 200                                   |
| スパッタ電力 (W)   | 150                          | 150                                   |
| 成長速度 (Å/min) | 17~25                        | 10                                    |
| ターゲット寸法 (mm) | 80                           | 250                                   |

【0019】この薄膜EL素子は青色のエレクトロルミネッセンスを呈した。この薄膜EL素子の発光スペクトルを図4に示す。この時の色座標は $X=0.283$ 、 $Y=0.515$ であり、輝度は1KHz駆動時に約 $1\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

#### 【0020】実施例2

SrSとAl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CeCl<sub>3</sub>、KCl、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を表\*

\*3の割合で混合し、H<sub>2</sub>S中1000℃で5時間加熱して得られた化合物 (SrAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce, K, Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Ce, K, SrAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図5~6に示す。

#### 【0021】

【表3】

|   | モル比 |                                | モル%               |     |                                |
|---|-----|--------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|
|   | SrS | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | CeCl <sub>3</sub> | KCl | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| SrAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce, K | 1   | 1                              | 1                 | 1   | 0                              |
| SrAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu    | 1   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |
| SrAl <sub>2</sub> S <sub>5</sub> :Ce, K | 1   | 2                              | 1                 | 1   | 0                              |
| SrAl <sub>2</sub> S <sub>5</sub> :Eu    | 1   | 2                              | 0                 | 0   | 1                              |

【0022】また、これらの材料のうちSrAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euを用いて表2に示す条件下、薄膜からなる発光層および絶縁層を形成し、さらに図1に示されるような薄膜EL素子を作成した。この薄膜EL素子は青色のエレクトロルミネッセンスを呈した。この薄膜EL素子の発光スペクトルを図7に示す。この時の色座標は $X=0.13$ 、 $Y=0.377$ であり、輝度は1KHz駆動時に約 $1\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

#### 【0023】実施例3

※

|  | モル比 |                                | モル%               |     |                                |
|--|-----|--------------------------------|-------------------|-----|--------------------------------|
|  | CaS | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | CeCl <sub>3</sub> | KCl | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| CaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce, K            | 1   | 1                              | 1                 | 1   | 0                              |
| CaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu               | 1   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>5</sub> :Eu | 2   | 1                              | 0                 | 0   | 1                              |

#### 【0025】

【発明の効果】本発明において、例えばBaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce, K、BaAl<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Ce, K、Ba<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Ce, Kでは発光ピークが430nm付近であることが確認された。これはSrS:Ce発光ピーク波長の480nmやMgAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce (M:アルカリ土類元素) の発光ピーク波長の460nmに比較して50~30nm

※CaSとAl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CeCl<sub>3</sub>、KCl、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を表4の割合で混合し、H<sub>2</sub>S中1000℃で5時間加熱して得られた化合物 (CaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce, K, CaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図8~9に示す。

#### 【0024】

【表4】

も短波長である。また発光イオンとしてCeのかわりにEuを使用すると発光スペクトルの半値全幅が約半分の値となり、色純度が向上することが確認された。

【0026】以上のような本発明により、色座標、色純度の良い薄膜EL材料および該材料を発光層とする薄膜EL素子が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 薄膜EL素子の構成を示す概略図。

【図2】  $M=Ba$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図3】  $M=Ba$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

【図4】  $BaAl_2S_4:Eu$ を発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトル。

【図5】  $M=Sr$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図6】  $M=Sr$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

【図7】  $SrAl_2S_4:Eu$ を発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトル。

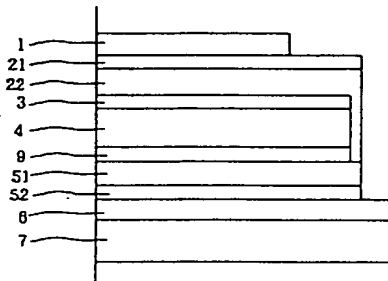
【図8】  $M=Ca$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図9】  $M=Ca$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

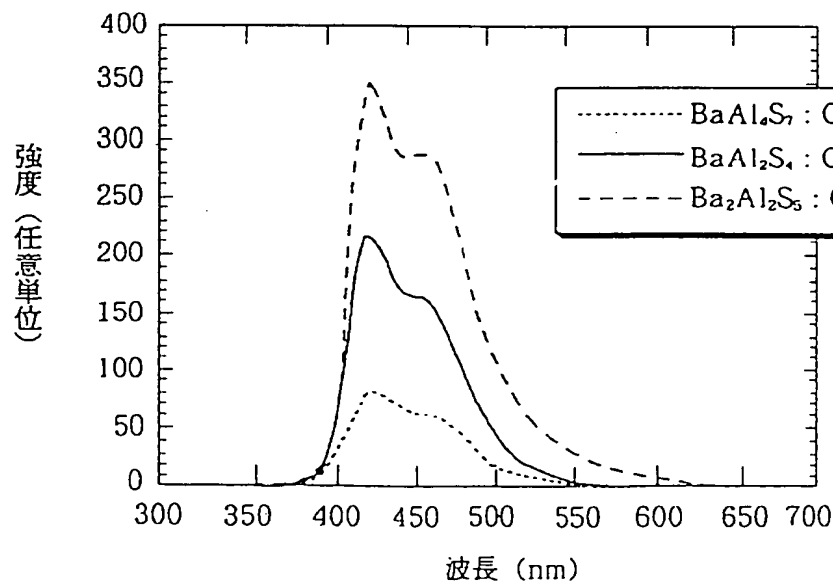
【符号の説明】

1: 上部電極 (背面電極)、2 (21, 22): 上部絶縁層、3: パツファ層、4: 発光層、5 (51, 52): 下部絶縁層、6: 下部電極 (透明電極)、7: ガラス基板。

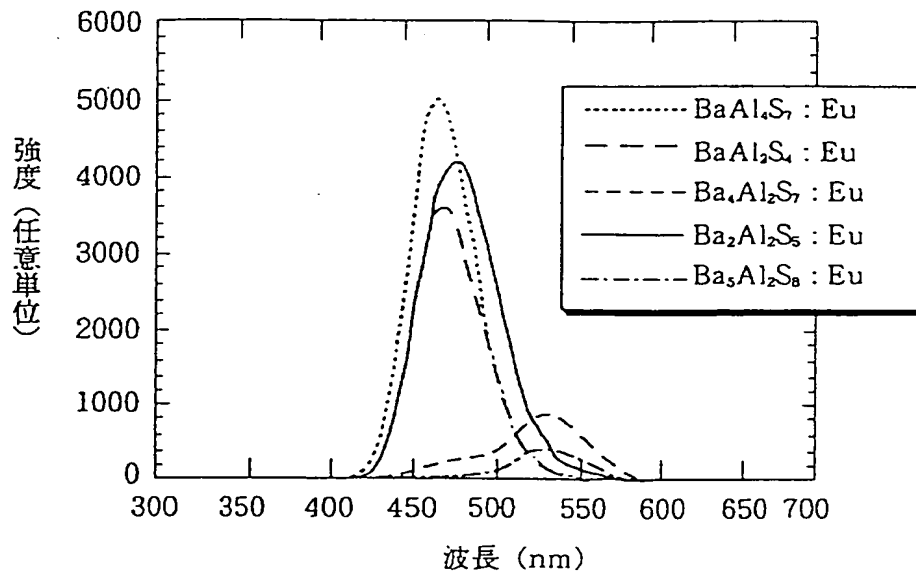
【図1】



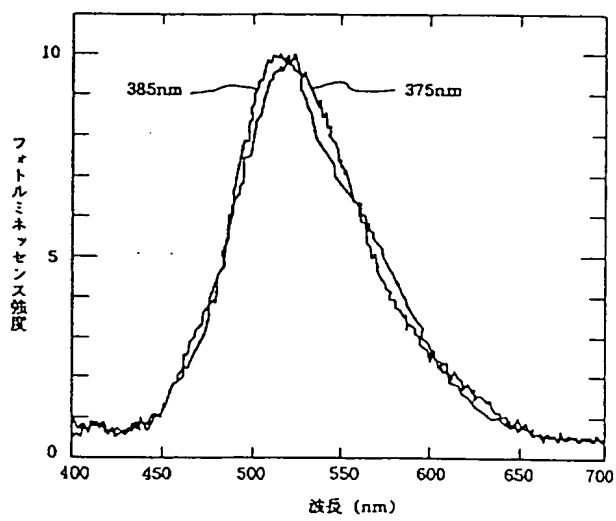
【図2】



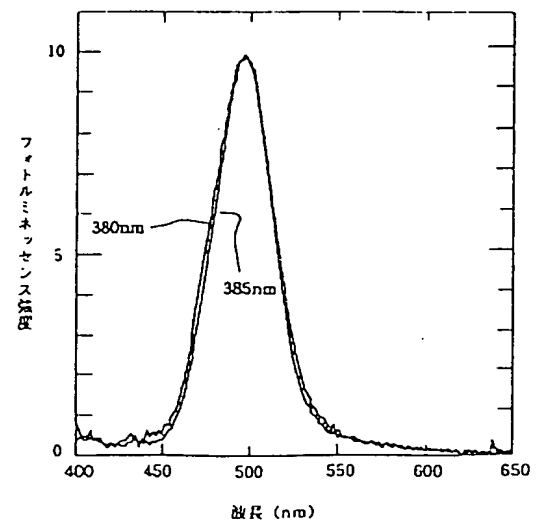
【図 3】



【図 4】

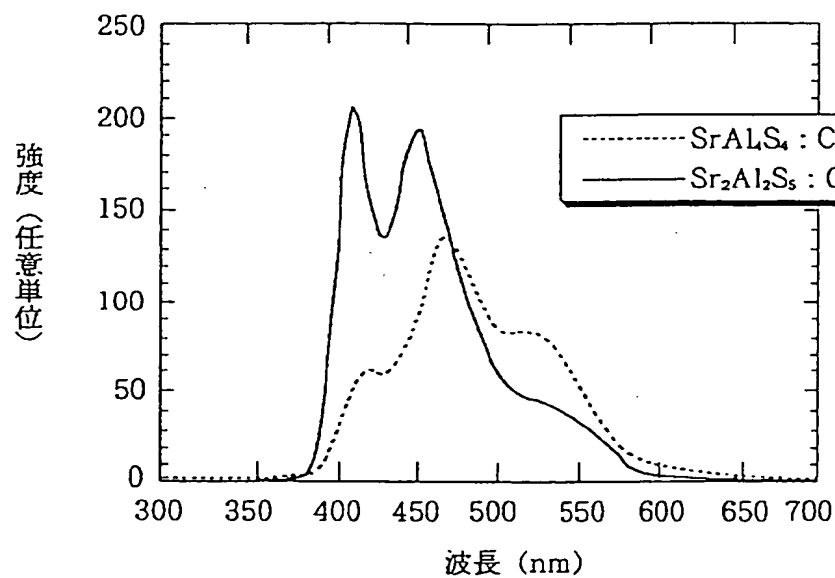


【図 7】

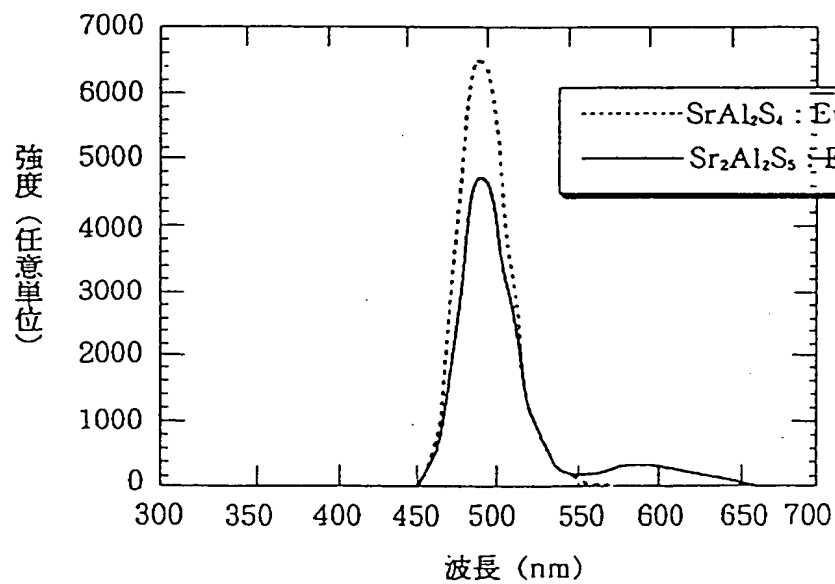




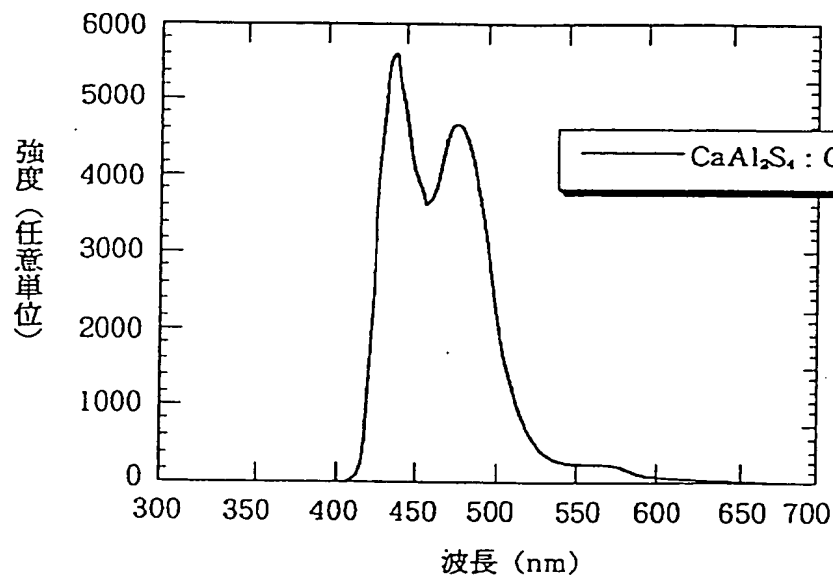
【図5】



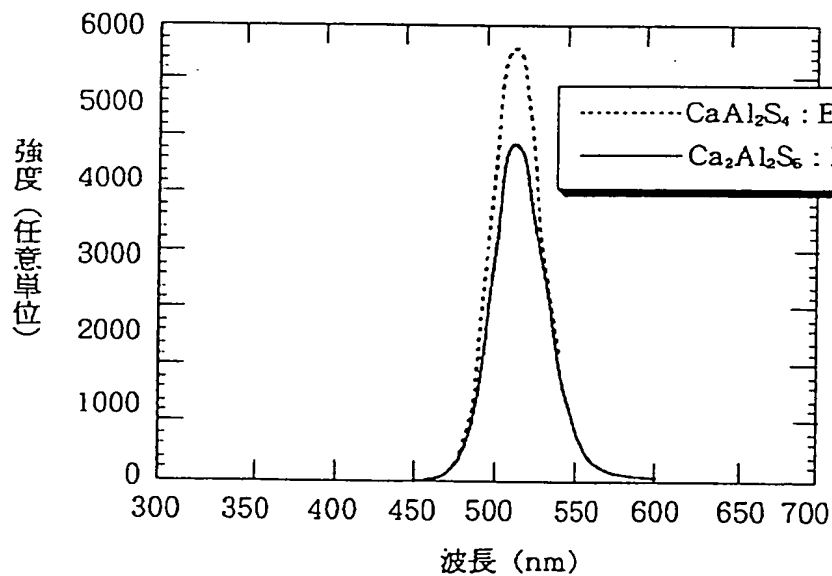
【図6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 八島 勇  
埼玉県上尾市大字原市1333番地の2 三井金  
属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 樋口 誠  
岐阜県吉城郡神岡町大字鹿間1-1 神岡鉱  
業株式会社内

(72)発明者 三上 明義  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ  
ープ株式会社内

(72)発明者 寺田 幸祐  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ  
ープ株式会社内

(9)

特開平 8 - 1 3 4 4 4 0

(72) 発明者 岡田 勝博  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号シャ  
ープ株式会社内